

24.11.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年12月11日

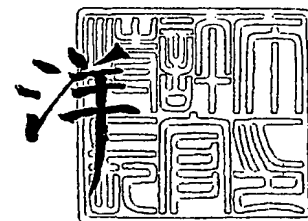
出 願 番 号
Application Number: 特願2003-413680
[ST. 10/C]: [JP2003-413680]

出 願 人
Applicant(s): トヨタ自動車株式会社

2005年 1月 7日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特2004-3120339

【書類名】 特許願
【整理番号】 P03-0964
【提出日】 平成15年12月11日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 H01M 4/86
H01M 8/02
【発明者】
【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
【氏名】 大橋 聡三郎
【特許出願人】
【識別番号】 000003207
【氏名又は名称】 トヨタ自動車株式会社
【代理人】
【識別番号】 100091096
【弁理士】
【氏名又は名称】 平木 祐輔
【選任した代理人】
【識別番号】 100105463
【弁理士】
【氏名又は名称】 関谷 三男
【選任した代理人】
【識別番号】 100099128
【弁理士】
【氏名又は名称】 早川 康
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 008268
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0308897

【書類名】特許請求の範囲**【請求項 1】**

電解質膜と、その一方側に形成した水素極側触媒層と、他方側に形成した空気極側触媒層とを備える膜電極接合体を少なくとも有する燃料電池であって、水素極側触媒層の気孔率が空気極側触媒層の気孔率よりも小さくされていることを特徴とする燃料電池。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の燃料電池であって、水素極側触媒層を構成するイオン交換樹脂のカーボン担体に対する重量比率が、空気極側触媒層のその重量比率よりも大とすることにより、水素極側触媒層の気孔率が空気極側触媒層の気孔率よりも小さくされていることを特徴とする燃料電池。

【請求項 3】

請求項 2 に記載の燃料電池であって、水素極側触媒層でのイオン交換樹脂のカーボン担体に対する重量比率が 1. 5 以上 3. 0 未満の範囲であり、空気極側触媒層のその重量比率が 0. 4 以上 1. 5 未満の範囲であることを特徴とする燃料電池。

【請求項 4】

請求項 2 に記載の燃料電池であって、水素極側触媒層での気孔部分の体積が全体体積の 1. 0 % 以上 3. 0 % 以下の範囲であり、空気極側触媒層の気孔部分の体積が全体体積の 3 % 以上 3 0 % 以下の範囲であることを特徴とする燃料電池。

【請求項 5】

請求項 1 に記載の燃料電池であって、水素極側触媒層に所定粒径以下の添加材を含ませることで、水素極側触媒層の気孔率が空気極側触媒層の気孔率よりも小さくされていることを特徴とする燃料電池。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の燃料電池であって、添加材の平均粒子径が 0. 3 μ m 以下であることを特徴とする燃料電池。

【請求項 7】

請求項 5 に記載の燃料電池であって、水素極側触媒層での気孔部分の体積が全体体積の 1. 0 % 以上 3. 0 % 以下の範囲であり、空気極側触媒層の気孔部分の体積が全体体積の 3. 0 % 以上 3 0 % 以下の範囲であることを特徴とする燃料電池。

【請求項 8】

請求項 1 に記載の燃料電池であって、水素極側触媒層は触媒インクのスプレー塗布により形成し、空気極側触媒層は転写法で形成することにより、水素極側触媒層の気孔率が空気極側触媒層の気孔率よりも小さくされていることを特徴とする燃料電池。

【書類名】明細書

【発明の名称】燃料電池

【技術分野】

【0001】

本発明は燃料電池、特に膜電極接合体を備えた固体高分子型燃料電池に関する。

【背景技術】

【0002】

図6は、固体高分子型燃料電池の要部を示しており、膜電極接合体(MEA:Membrane-Electrode Assembly)1がセパレータ(不図示)で挟持されて多数配置されている。膜電極接合体1は、イオン交換樹脂からなる電解質膜10の一方側に形成された水素極側触媒層11aと、他方側に形成された空気極側触媒層11bとを備える。燃料電池電極における触媒層は一般的にカーボン担体に白金のような貴金属を担持させ、イオン交換樹脂がそのように触媒を担持したカーボン担体周囲を被覆している構造を持ち、触媒層は触媒反応が行われることの他に、ガス拡散性、電子伝導性、イオン導電性の機能が必要とされる。

【0003】

触媒層の形成に当たっては、触媒を担持したカーボン担体と溶媒とイオン交換樹脂(電解質)とで構成される触媒インクを調整し、それを電解質膜上にスプレー塗布あるいはドクターブレード方式のアプリケータなどにより塗布し乾燥するか、触媒インクをPTFEやPETなどの基材に塗布した後、これを電解質膜にホットプレスで熱圧転写して、触媒層とされる。触媒層11a, 11bの上には、さらにガス拡散層12a, 12bが積層され、セパレータに形成された流路を介して、水素極側触媒層11aには燃料ガスとしての水素が、また、空気極側触媒層11bには酸化ガスとして通常は空気が供給される。

【0004】

触媒層において、触媒反応を促進させるためには、触媒層中のガス拡散性が高い方が有利であり、より気孔体積が多くなるように触媒層を設計するのが普通である。その観点から、特許文献1(特開平8-138715号公報)には、膜上に化学メッキ法に係る分散メッキ法により電極触媒塩を高分子粒子と共に吸着させ、その後、酸性溶液を用いて高分子粒子を除去することにより、空隙率の高い多孔性電極触媒層を形成する技術が記載されている。

【0005】

【特許文献1】特開平8-138715号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明者はこれまで固体高分子型燃料電池の研究と製造に携わってきているが、その過程で、固体高分子型燃料電池では、図6に示すように、発電中に水素極側から電解質膜を透過した水素が、空気極側で酸素との直接燃焼反応や過酸化水素の生成を起こす場合があることを経験した。空気極側でのこのような直接燃焼反応や過酸化水素の存在は触媒層や電解質膜の劣化を引き起こし、電池寿命を低下させる要因となるので、回避しなければならない。

【0007】

ところで、前記のように、触媒反応を促進させるために、触媒層は気孔体積が多くなるように設計されるのが普通であり、そのために特許文献1のような新たな提案もなされている。しかし、水素極側触媒層については、その気孔体積が多くなると、水素の拡散性も高くなり、電解質膜を透過する水素量が増加する。これが、空気極側触媒層での劣化につながる直接燃焼反応や過酸化水素の生成を多く発生させてしまう一因と考えられる。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者は、電解質膜を透過する水素量を低減させれば、水素との直接燃焼反応や過酸化水素の生成量を少なくすることができ、電池寿命が改善されと考え、水素極側触媒層

の気孔率を空気極側触媒層の気孔率よりも小さくした膜電極接合体を作り、それを備えた燃料電池の寿命を測定したところ、水素極側触媒層の気孔率を空気極側触媒層の気孔率と同じとした膜電極接合体を備えたものよりも、電池寿命が明らかに長くなることを知った。

【0009】

本発明は上記の知見に基づいており、本発明による燃料電池は、電解質膜と、その一方側に形成した水素極側触媒層と、他方側に形成した空気極側触媒層とを備える膜電極接合体を少なくとも有する燃料電池であって、水素極側触媒層の気孔率が空気極側触媒層の気孔率よりも小さくされていることを特徴とする。

【0010】

上記のように構成することにより、空気極側触媒層での直接燃焼反応や過酸化水素の生成を抑制することができ、燃料電池の寿命は、水素極側触媒層が空気極側触媒層の気孔率と同じに設計したものよりも長くなる。なお、水素極側触媒層の気孔率を空気極側触媒層の気孔率よりも小さくすることにより、従来の燃料電池と比較して、水素極側触媒層での水素拡散は低下する。しかし、固体高分子型燃料電池の反応では、空気極側が圧倒的に反応律速となっており、水素極側の水素還元反応が律速になることはないので、理論上のガス量を継続して供給（ストイキ1以上）することにより、電池性能が影響を受けることはない。

【0011】

水素極側触媒層の気孔率を空気極側触媒層の気孔率よりも小さくするための具体的な手段はいろいろ存在する。例えば、水素極側触媒層を構成するイオン交換樹脂（電解質）のカーボン担体に対する重量比率を、空気極側触媒層のその重量比率よりも大とするようにしてもよい。イオン交換樹脂量を増加させることによりカーボン粒子（担体）上の樹脂被膜が厚くなり粒子間に存在する気孔体積が低減することで、水素極側触媒層の気孔率は空気極側触媒層の気孔率よりも小さくなる。

【0012】

本発明者の実験では、通常使用される固体高分子型燃料電池において、空気極側触媒層のイオン交換樹脂のカーボン担体に対する重量比率は0.4倍以上1.5倍未満の範囲であり、その場合に、水素極側触媒層のイオン交換樹脂のカーボン担体に対する重量比率が1.5倍以上3.0倍未満であれば、十分に所期の目的を達成することができた。より好ましくは、空気極側触媒層のイオン交換樹脂のカーボン担体に対する重量比率は0.8倍程度であり、水素極側触媒層のイオン交換樹脂のカーボン担体に対する重量比率は2.0倍程度であった。

【0013】

また、通常使用される固体高分子型燃料電池において、空気極側触媒層の気孔部分の体積は全体体積の3%以上30%以下の範囲であり、その場合に、水素極側触媒層での気孔部分の体積が全体体積の1.0%以上3.0%以下の範囲であれば、十分に所期の目的を達成することができた。特に好ましくは、空気極側触媒層の気孔部分の体積は全体体積の30%程度であり、その場合に、水素極側触媒層での気孔部分の体積は全体体積の2%程度であった。

【0014】

他の方法として、水素極側触媒層に所定粒径以下の添加材を含ませることで、水素極側触媒層の気孔率を空気極側触媒層の気孔率よりも小さくするようにしてもよい。添加材としては、好ましくは、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化セリウムなどが挙げられるが、イオン化合物（水中でイオンに解離するもの）でなければ、粒径がカーボン担体より小さいこと（好ましくは、平均粒子径が $0.3\mu\text{m}$ 以下）と触媒反応を阻害しないことを条件に、基本的に任意のものをを用いることができる。この方法によっても、粒子間に存在する気孔体積が添加材によって埋められるので粒子間に存在する気孔体積が低減し、結果として、水素極側触媒層の気孔率は空気極側触媒層の気孔率よりも小さくなる。

【0015】

ここでも、本発明者の実験では、空気極側触媒層の気孔部分の体積が全体体積の 3.0%~30%の範囲である場合に、水素極側触媒層での気孔部分の体積が全体体積の 1.0%~3.0%以内であれば、効果的に所期の目的を達成することができる。

【0016】

さらに他の方法として、水素極側触媒層は触媒インクのスプレー塗布により形成し、空気極側触媒層は転写法で形成することも有効である。従来、触媒層の形成方法は水素極と空気極とで同一の方法を用いている（例えば、スプレー塗布の場合は、水素極側触媒層および空気極側触媒層ともにスプレー塗布）が、スプレーによる膜への直接塗布が転写法より触媒層の体積気孔率（気孔体積/触媒層体積）が低いという特徴を生かして、上記のように形成方法を異ならせることで、水素極側触媒層の気孔率を空気極側触媒層の気孔率よりも小さくすることができる。

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、水素極側触媒層から電解質膜を介して空気極側触媒層へ透過（クロスオーバー）する水素量を低減することができ、空気極側触媒層での水素の直接燃焼反応を抑制できるので、電池の耐久性を向上することが可能となる。

【実施例】

【0018】

【実施例1】

（1）水素極側触媒層の形成

白金粒子をカーボンブラック（Vulcan XC-72（Cabot社製））上に 15 wt% 担持させた触媒粒子約 10 g に対して、水を 60 g 投入する。次にエタノール 45 g を投入してよく攪拌混合する。最後に電解質としてナフィオン溶液（デュポン社 DC-2020 21% 溶液）を 80 g 投入して攪拌する。この攪拌溶液を超音波ホモジナイザーにより約 1 分間音波照射させ、発熱を伴うために 5 分間冷却する。この操作を 10 回程度繰り返した分散溶液を水素極側触媒層用の触媒インクとする。

【0019】

この分散溶液をドクターブレード方式のアプリケータにより PTFE 基材上に塗布する。塗布量は白金重量が約 0.1 mg/cm^2 になるように調整する。塗布後、100℃で温風乾燥させ、電解質膜にホットプレスにより熱圧転写し、PTFE を剥離して水素極側触媒層とする。この材料比率で作成した水素極側触媒層はイオン交換樹脂のカーボン担体に対する重量比率が 2.0 となる。

【0020】

（2）空気極側触媒層の形成

Ketjen EC（商品名：ケチェンブラックインターナショナル社製）に白金 45 wt% を担持させた触媒 10 g に対して水 50 g、エタノール 50 g、ナフィオン溶液（21%）26 g を加え、後の工程は水素極側と同様にして作った触媒粒子の分散溶液を空気極側触媒層用の触媒インクとする。この分散溶液をドクターブレード方式のアプリケータにより PTFE 基材上に塗布する。塗布量は白金重量が約 0.4 mg/cm^2 になるように調整する。塗布後、100℃で温風乾燥させ、電解質膜にホットプレスにより熱圧転写し、PTFE を剥離して空気極側触媒層とする。この材料比率で作成した空気極側触媒層はイオン交換樹脂のカーボン担体に対する重量比率が 1.0 となる。

【0021】

（3）上記のようにして水素極側触媒層および空気極側触媒層を形成した膜電極接合体を拡散層とセパレータと共に用いて燃料電池とし、それを連続放電したときの電極を透過するガス量の変化を図 1 のグラフに線 A（電解質/カーボン 2.0）で示す。なお、線 B は電解質/カーボン 1.0 の場合であり、線 C は電解質/カーボン 0.6 の場合である。図 1 のグラフで線 A で示すように、本発明による燃料電池の経時的な封圧変化量はきわめて小さく、本発明の優位性が示される。

【0022】

(4) それぞれの場合の、それぞれの触媒層気孔率を水銀ポロシメータにより測定し、 $0.001\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ の気孔分布と気孔体積(気孔率累積)を図2、図3に示す。図から、本発明において、水素極側触媒層での気孔部分の体積が全体体積3.0%以内である場合が特に有効であることが示される。

【0023】

[実施例2]

(1) 水素極側触媒層の形成

白金粒子をカーボンブラック(Vulcan XC-72(Cabot社製))上に15wt%担持させた触媒粒子約10gに対して、水を60g投入する。次にエタノール45gを投入してよく攪拌混合する。次にナフィオン溶液(デュポン社 DC-2020 21%溶液)を40g投入して攪拌する。この溶液に添加材としての酸化チタン(テイカ製、商品名MT-100AQ 平均粒子径 $0.24\mu\text{m}$)を4.3g加え攪拌する。この攪拌溶液を超音波ホモジナイザーにより約1分間音波照射させ、発熱を伴うために5分間冷却する。この操作を10回程度繰り返した触媒粒子の分散溶液を水素極側触媒層用の触媒インクとする。

【0024】

この分散溶液をドクターブレード方式のアプリケータによりPTFE基材上に塗布する。塗布量は白金重量が約 $0.1\text{mg}/\text{cm}^2$ になるように調整する。塗布後、 100°C で温風乾燥させ、電解質膜にホットプレスにより熱圧転写し、PTFEを剥離して水素極側触媒層とする。

【0025】

(2) 空気極側触媒層の形成

Ketjen EC(商品名:ケチエンブラックインターナショナル社製)に白金45重量%を担持させた触媒10gに対して水50g、エタノール50g、ナフィオン溶液(21%)26gを加え、後の工程は水素極と同様にして作った触媒粒子の分散溶液を空気極側触媒層用の触媒インクとする。

【0026】

この分散溶液をドクターブレード方式のアプリケータによりPTFE基材上に塗布する。塗布量は白金重量が約 $0.4\text{mg}/\text{cm}^2$ になるように調整する。塗布後、 100°C で温風乾燥させ、電解質膜にホットプレスにより熱圧転写し、PTFEを剥離して空気極側触媒層とする。

【0027】

(3) 上記のようにして水素極側触媒層および空気極側触媒層を形成した膜電極接合体を拡散層とセパレータと共に用いて燃料電池とし、それを連続放電したときの電極を透過するガス量の変化を図1のグラフに線Dで示す。図1のグラフで線Dで示すように、本発明による燃料電池の経時的な封圧変化量はきわめて小さく、本発明の優位性を明らかに示している。

【0028】

[実施例3]

(1) 水素極側触媒層の形成

白金粒子をカーボンブラック(Ketjen EC(ケチエンブラックインターナショナル社製))上に45wt%担持させた触媒粒子約10gに対して、水を50g投入する。次にエタノール50gを投入してよく攪拌混合する。最後にナフィオン溶液(デュポン社 DC-2020 21%溶液)を10g投入して攪拌する。この攪拌溶液を超音波ホモジナイザーにより約1分間音波照射させ、発熱を伴うために5分間冷却する。この操作を10回程度繰り返したものを触媒粒子の分散溶液(触媒インク)とする。この分散溶液をスプレーにより電解質膜上に塗布して水素極側触媒層を形成する。

【0029】

(2) 空気極側触媒層の形成

上記触媒インクをドクターブレード方式のアプリケータによりPTFE基材上に塗布、乾燥後に、電解質膜にホットプレスにより熱圧転写し、PTFEを剥離して空気極側触媒

層とする。

【0030】

(3) 上記のようにして水素極側触媒層および空気極側触媒層を形成した膜電極接合体を拡散層とセパレータと共に用いて燃料電池とし、それを連続放電したときの電極を透過するガス量の変化を図1のグラフに線Eで示す。図1のグラフで線Eで示すように、本発明による燃料電池の経時的な封圧変化量はきわめて小さく、本発明の優位性を明らかに示している。

【0031】

(4) 触媒層気孔率を水銀ポロシメータにより測定した。0.001 μ m \sim 1 μ mの気孔分布と気孔体積を図4、図5に示す。この図から、スプレー塗布による水素極側触媒層の気孔率は、転写による空気極側触媒層の気孔率よりも明らかに小さくなっていることがわかる。

【図面の簡単な説明】

【0032】

【図1】 実施例の燃料電池でのクロスリーク量の推移を示すグラフ。

【図2】 実施例1の触媒層での気孔率分布を示すグラフ。

【図3】 実施例1の触媒層での気孔体積（気孔率累積）を示すグラフ。

【図4】 実施例3の触媒層での気孔率分布を示すグラフ。

【図5】 実施例3の触媒層での気孔体積（気孔率累積）を示すグラフ。

【図6】 膜電極接合体を備えた燃料電池と空気極側触媒層での燃焼反応を説明する図。

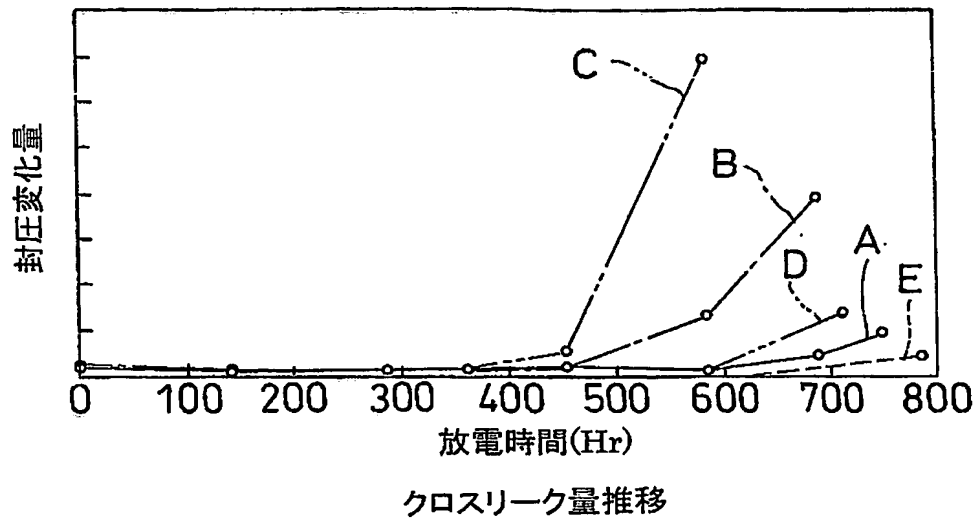
【符号の説明】

【0033】

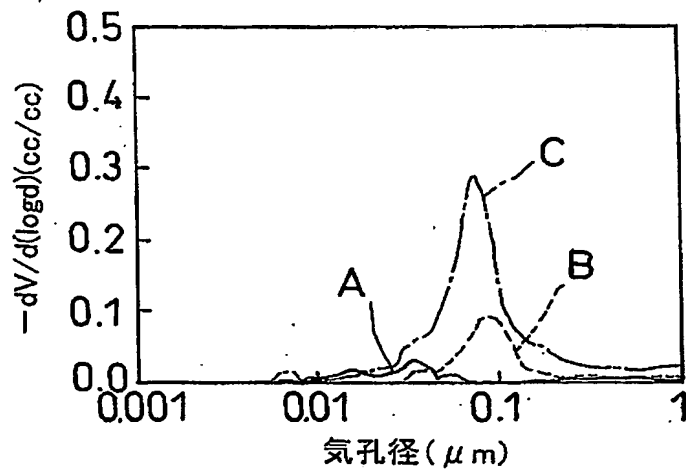
1…膜電極接合体、10…電解質膜、11…触媒層、12…拡散層

【書類名】 図面

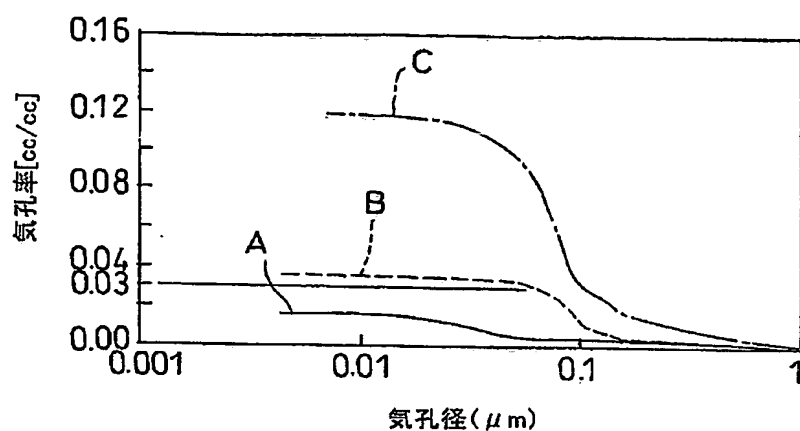
【図 1】



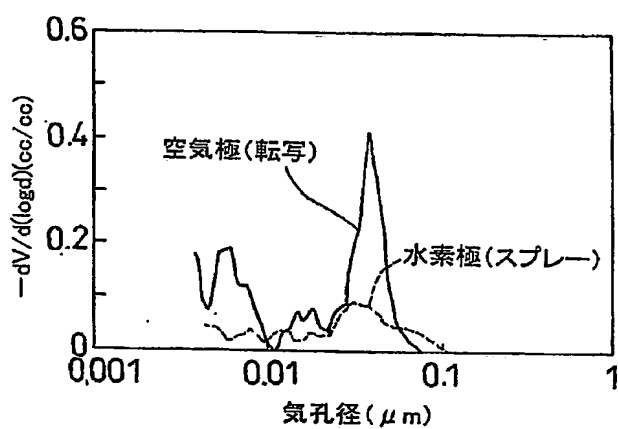
【図 2】



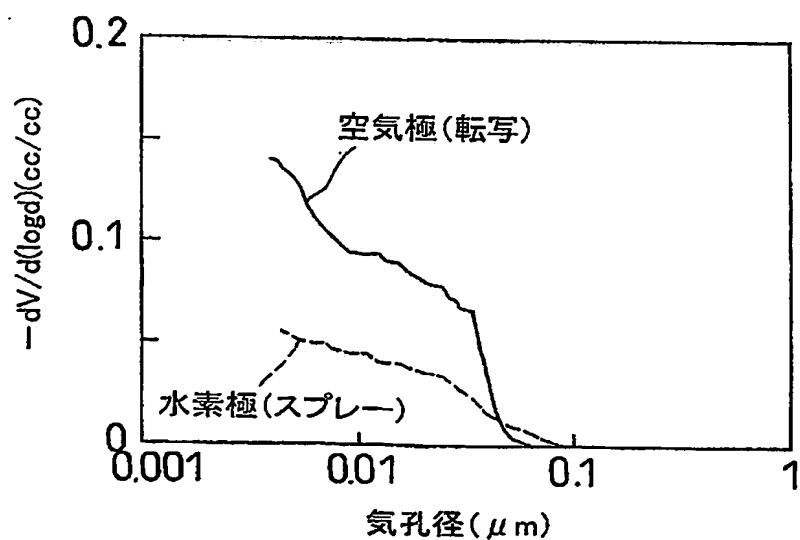
【図 3】



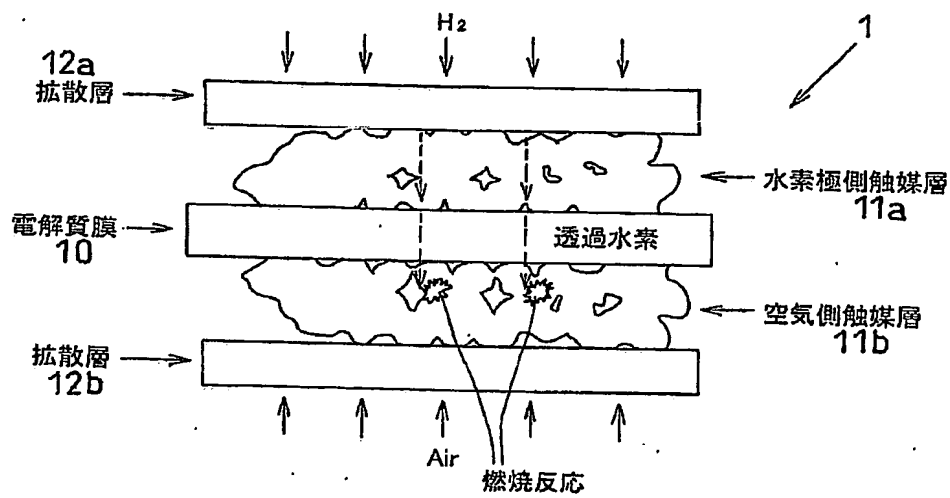
【図 4】



【図 5】



【図6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 水素極側触媒層から電解質膜を介して空気極側触媒層へ透過する水素量を低減し、空気極側触媒層での水素の直接燃焼反応を抑制して電池の耐久性を向上させる。

【解決手段】 燃料電池の膜電極接合体 1 において、水素極側触媒層 1 1 a の気孔率が空気極側触媒層 1 1 b の気孔率よりも小さくなるようにする。具体的には、水素極側触媒層を構成するイオン交換樹脂のカーボン担体に対する重量比率を空気極側触媒層のその重量比率よりも大とする、あるいは、水素極側触媒層に所定粒径以下の添加材を含ませる、あるいは、水素極側触媒層は触媒インクのスプレー塗布により形成し、空気極側触媒層は転写法で形成する。

【選択図】 図 1

特願 2003-413680

ページ： 1/E

出願人履歴情報

識別番号

[000003207]

1. 変更年月日

1990年 8月27日

[変更理由]

新規登録

住所

愛知県豊田市トヨタ町1番地

氏名

トヨタ自動車株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/017825

International filing date: 24 November 2004 (24.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-413680
Filing date: 11 December 2003 (11.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 20 January 2005 (20.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse